

# 学位論文要約

## 『製鋼用連続铸造铸型における表面处理技術に関する研究』

石田幸平

製鋼の連続铸造技術は 1960 年代に入り工業化が始まり、溶鋼から目的の半製品である鋼片までを一度に作られ、省エネルギー化と生産性向上が実現されたことで世界的に広まった。21 世紀の現在では、世界のほぼ全ての製鉄所で利用され、圧延工程の母材である鋼塊のほとんどを連続铸造で製造している。そのため連続铸造機(連铸機)の製造能力は、製鉄所全体の生産力を左右するものとなっている。この連铸機の主要部材である連続铸造铸型(モールド)は、生産性向上、および品質安定性に非常に大きく寄与しており、モールドの寿命延長はコスト低減につながるだけでなく、製鋼におけるエネルギー消費量も大きく低減させることができる。

近年、日本の鉄鋼メーカーは数量で世界と競争することは非常に厳しく、技術力によって品質の安定化、生産性の向上、コスト削減を実現する必要がある。その技術の一つであるモールドへの表面处理技術は極めて重要であり、近年の铸造速度の高速化や電磁攪拌技術等による激しい熱衝撃に耐えることのできる表面处理の開発が必要である。また、コスト低減を目的とした亜鉛を含む再生鉄鋼材の利用により、亜鉛等の低融点金属がモールドのメナスカス部近傍を溶損する問題(亜鉛アタック)も生じるようになってきており、亜鉛による侵食を防ぐ保護膜の開発も必要となっている。

本論文は、モールドの寿命延長を目標とし、上記課題に適応した新たな表面保護皮膜を開発することを目的として、Fe-W 合金めっき、および組成変調型積層 Co-Ni 合金めっきについて行った研究成果をまとめたものである。

従来のモールド用表面处理皮膜として使用している Co-Ni 合金めっきは、六方細密充填の結晶構造を有し、結晶内のすべり面の数が限られているため、塑性変形しにくい特徴がある。これに関して、高温伸び特性に優れた Co-Ni めっき皮膜の開発に取り組み、めっきの攪拌条件を周期的に制御することで、積層構造を持つめっき皮膜が得られることを見いだした。本めっきは、各層の合金組成が規則的に変化した積層合金めっき皮膜であり、この構造を取ることで、従来の Co-Ni めっきに比べ、優れた高温伸び特性を示すことが認められた。

これまでも、異なった金属膜を重ね合わせた金属多層膜や積層構造をもった皮膜の研究例はあり、多層膜または積層膜が、単層膜とは異なる特性を示すことが報告されている。例えばパルスめっき法を活用し、結晶相と非結晶相を多層化させ磁気特性の改善が図られているが、各構成層は 10~100nm と薄く、変調の特性が十分に発揮できていない。また複数のめっき槽を用いて単金属めっきを交互に繰り返して多層膜を得る方法もあるが、複数のめっき槽が必要なため、製造工程が複雑で実用化は困難であると思われる。申請者らが開発した方法では、単一のめっき浴を用い、浴の攪拌条件を変化させることで、各層の組成変化を可能とし、数百 nm~数十  $\mu\text{m}$  の積層構造を持つ、組成変調型積層 Co-Ni 合金めっきの実現化に成功している。しかし、この組成変調型積層 Co-Ni 合金めっき皮膜の析出挙動については詳細に検討しておらず、積層構造を発現する理由を明らかにし、積層構造を制御する方法を確立しなければならない。また、多層構造が皮膜物性に影響を及ぼしている点は興味深く、その伸びに著しい向上が認められる点は工業的にも有用である。このような機械的特性の変化は、積層内での結晶構造変化に由来すると考えられ、この点を明らかにすることで、他の合金めっきへの発展も考えられる。

一方、Fe-W 合金めっきをはじめとする W 合金めっきは、硬く、耐摩耗性に優れ、高温でも軟化しないことから機械部品、金型などへの代替クロムめっき皮膜として、数多く研究されてきている。これらに利用される W 合金めっき液は、W 酸塩と Ni, Fe などの鉄族金属塩、ならびクエン酸等の有機錯化剤から構成されている。一般的に、これらのめっきでは不溶性陽極が用いられるが、電解により有機錯化剤は酸化を受け、エステル化や重合反応が進行し、めっき液は劣化し、めっき皮膜の欠陥やめっき浴中での沈殿形成などを引き起こし、廃浴に至る。そこで、不溶性陽極上でのめっき有効成分の酸化防止法として、イオン交換膜および各種複数の陽極を用いためっきシステムを提案し、Ni-W や Ni-W-P 合金めっき液に適用させることで、廃液を発生させることなく安定しためっき皮膜が得られることを実証し、工業分野製品への適用を進めてきた。このシステムを Fe-W 合金めっきへ適用した場合、金属成分である Fe および W の濃度管理は可能であると考えられる。しかし、Fe は大気中での酸化が激しく、浴中の Fe(III)抑制方法の確立が必要である。また、浴中 Fe(III)が皮膜物性に及ぼす影響についても把握し、その管理濃度範囲を把握しなければ工業的な製品への展開が困難である。また、モールドの亜鉛アタック対策として適用させるためには亜鉛に対する耐溶損性についても明らかにしなければならない。

本研究では、まず、亜鉛アタックを防止する保護皮膜として Fe-W 合金めっきを検討し、その長期連続操業を確立するため、イオン交換膜と、不溶性陽極、鉄およびタングステンの複数陽極を用いたシステムの有効性について検証した。特に、めっき時の液中の Fe(III) 発生とめっき皮膜への影響の把握、連続めっき時のめっき液および得られた皮膜の状態、めっき液の保管時の溶存酸素による Fe(III) への酸化防止策、さらに連続めっきにおけるイオン交換膜と、不溶性陽極、鉄およびタングステンの複数陽極を用いたシステムの有効性について検証を行った。その結果、めっき液の保管時には、溶存酸素により、Fe(II) の Fe(III) へ酸化を確認し、この生成を抑制するには、鉄板の浸漬が有効であることを見出した。さらに Fe(III) 濃度が高いと、めっきの内部応力が大きな引張応力となり、皮膜にクラックや剥離が発生することを確認した。Fe-W 合金めっきにイオン交換膜-複数陽極システムを導入することにより、めっき液中の有効成分の酸化分解を抑制し、金属イオン濃度を一定に保つことができ、安定した Fe-W 合金めっき皮膜を連続的に得ることができた。

次にイオン交換膜-複数陽極システムを用いて作製した Fe-W 合金めっき皮膜の耐熱用途としての可能性を検討し、耐溶融亜鉛侵食性について検討した。その結果、Fe-W 合金めっきは熱処理により硬さが上昇し、700°C の熱処理により HV1200 以上となることを確認した。また、Fe-W 合金めっき皮膜中の W 含有率を増加させると耐溶融亜鉛侵食性は向上し、W 含有率が 35wt% 以上では亜鉛による侵食が無いことを見出した。熱処理を施した Fe-W 合金めっきの表面およびクラック内には酸化皮膜が形成され、これが溶融亜鉛のバリアとして有効に働くことも確認できた。

高 W 含有率の Fe-W 合金めっき皮膜を得るためのめっき条件の探索することを目的とし、Fe および W イオン濃度がめっき皮膜組成や電流効率などに及ぼす影響について検討を行った。また、W 酸溶液中でカソード電解処理した Fe ならびに Cu の各電極表面に形成された W 化合物の化学状態を調べ、W の析出条件についても検討を行った結果、W は鉄族金属の析出電流効率に対して、一定の比率より低い W 析出電流効率でのみ電析していることを確認し、W は鉄族金属の一定のサイトに析出しやすいとする電析機構に合致することを確認した。また、鉄族元素上での W 酸の金属 W への還元反応は、W 酸のみの溶液では起こらず、W 酸とクエン酸を混合することで容易に還元されることも確認した。

モールドでの耐熱衝撃性をもった保護皮膜として、伸び特性に優れた組成変調型積層 Co-Ni 合金めっき(積層 Co-Ni 合金めっき)皮膜を取り上げ、このめっきの析出状況とその制御方法を確認し、得られた皮膜の機械的特性、耐食性、熱伝導率等のモールド表面処理と

して必要な特性について確認を行い、モールドへの適用化を図った。その結果、めっき時の攪拌の強弱を意図的に繰り返し制御することで、素地面に平行な層が積み重なる積層構造を示す Co-Ni 合金めっきを形成することができた。積層 Co-Ni 合金めっきの引張強さは 400°Cの熱処理により 900N/mm<sup>2</sup>以上の強度を示し、従来の Co-Ni 合金めっきよりも強い引張強さがあることを確認した。積層 Co-Ni 合金めっきは熱処理することにより、大幅に伸び特性が向上し、700°Cの熱処理後では約 30%まで向上することも確認した。積層 Co-Ni 合金めっきをモールド短辺のメニスカス部へ適用した結果、耐クラック性に優れた Co-Ni 合金めっきであることを実証することができた。

最後に、積層 Co-Ni 合金めっきの積層させる各層の厚みと構成を変化させ、熱処理前後での皮膜特性について調査を行い、結晶粒や構成層の結晶構造が皮膜の機械的特性に及ぼす影響について検討を行った。その結果、積層めっき時の各層厚さを薄くするとともに引張強さは上昇することを確認した。各層厚さを薄くすることにより結晶粒径が小さくなる傾向を示しており、結晶粒の微細化が強度上昇をもたらしていると考えられた。400 °C熱処理により、hcpとfcc構造が交互に重なる安定構造へ変化することを確認し、熱処理によって変形しやすいfcc構造が周期的に形成されたことで伸び特性が大幅に向上したと考えた。

以上のように、本研究ではモールドの新しい表面処理技術を完成させ、本研究で開発した組成変調型積層 Co-Ni 合金めっきは既に実用化しており、連続鑄造鑄型の寿命延長に大きく貢献している。開発した表面処理皮膜は、高温雰囲気下で使用される他分野への適用も期待でき、さらなる発展に寄与することを期待する。

## 文献一覧

第 2 章“Fe-W 合金めっきにおける Fe(III)の影響とイオン交換膜－複数陽極システムを用いた連続めっき”

表面技術, Vol.67, No.9(2016)p489～p493

第 3 章“イオン交換膜－複数陽極システムを用いた Fe-W 合金めっきの耐熱特性および耐溶融亜鉛侵食性”

鉄と鋼 Vol.103, No.5 (2017)p209～p214

第 4 章“Fe-W 合金めっきの電析挙動と鉄族金属電極への金属タングステン析出”

表面技術, Vol.69, No.11(2018)p533～p535

第 5 章“組成変調型積層 Co-Ni 合金めっきの製鋼用連続铸造铸型への適用”,

表面技術, Vol.69, No.10 (2018) p458~p463

第 6 章“組成変調型積層 Co-Ni 合金めっきの機械的特性に及ぼす積層構造の影響”,

鉄と鋼, Vol.105, No.4 掲載決定

“Effect of laminated structure on mechanical properties in composition-modulated Co-Ni laminated plating”

ISIJ International 投稿準備中

以上